

TITLE: Highly filled polyether polyurethane foams - by adding water-binding agent to dry the filler, and amidine catalyst

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG[FARB]

PRIORITY-DATA: 1973DE-2351844 (October 16, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

DE 2351844 A

April 17, 1975

BE 821031 A

April 14, 1975

DE 2351844 B

October 4, 1979

DK 7405388 A

June 16, 1975

FR 2247486 A

June 13, 1975

GB 1454016 A

October 27, 1976

IT 1029618 B

March 20, 1979

JP 50067896 A

June 6, 1975

JP 81008846 B

February 26, 1981

NL 7413611 A

April 18, 1975

INT-CL (IPC): C08G018/14, C08G075/04, C08J009/00, C08K003/00, C08L075/08

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2351844A

BASIC-ABSTRACT:

Filled polyurethane foams contg. >50 wt. % filler (on polyurethane) are made by reacting (a) polyethers with a mol. wt. of 400-10000, opt. together with polyols with a mol. wt. of 50-400, (b) mineral fillers, (c) chemical or physical water-binding agents, (d) monocyclic- or bicyclic amidines as activator, (e) monocarboxylic acids and/or low-boiling or gas-producing org. cpds. and opt. other blowing agents and (f) polyisocyanates, and curing the prod. by heating for a short period at elevated temps. Allows prodn. of high density foams with high mineral filler content; presence of water-binding agent overcomes problems of water adsorbed onto the filler which can cause variations in NCO/OH ratio in known systems. The mixts. also have good pot life at normal temps. coupled with short times at elevated temps. The foams are useful e.g. as sound insulation panels, carpet backings, seals, etc.

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 18-14

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

DT 2351844 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 51 844

⑫

Aktenzeichen:

P 23 51 844.7-44

⑬

Anmeldetag:

16. 10. 73

⑭

Offenlegungstag:

17. 4. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Polyurethanschäume

⑦

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑧

Erfinder:

Meisert, Ernst, Dr.; Mühlhausen, Cornelius, Dr.; Grögler, Gerhard, Dr.;
5090 Leverkusen; Fischer, Alfred, 4500 Osnabrück; Ebner, Wolfgang, Dr.;
Wandel, Martin, Dr.; 4047 Dormagen; Langenthal, Wolfram von,
5024 Pulheim

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 2351844 A1

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

509 Leverkusen, Bayerwerk

15. OKT. 1973

Wz/Scht

Verfahren zur Herstellung hochgefüllter Polyurethanschäume

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen mit hohem Füllstoffgehalt. Die Verbesserung wird durch den Zusatz von Trocknungsmitteln zum Füllstoff und durch Verwendung bestimmter Katalysatorsysteme erreicht.

Es ist aus wirtschaftlichen Gründen oft erwünscht, Polyurethane mit größeren Mengen an Füllstoffen zu versehen, da die dadurch erreichbare Verbilligung neue Anwendungsgebiete erschließt. Andererseits ist aber die Erhöhung der Dichte durch den Füllstoff für viele Anwendungen schädlich, weil erforderliche Gewichte oder Dimensionen nicht mehr eingehalten werden können. In diesen Fällen kann das gefüllte Polyurethan durch Schäumen den geforderten Bedingungen angepaßt werden.

Füllstoffhaltige Polyurethane in geschäumter oder massiver Form sind bekannt. So wird die Verwendung von Füllstoffen für homogene Polyurethane z.B. beschrieben in J.H. Saunders und K.C. Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and Technology" (1964), Part I., Seite 343 und Part II, Seite 69 ff., des-

• 2 •

gleichen im Bayer-Kunststofftaschenbuch, 3. Ausgabe 1963, Seite 138 und im Merkblatt der Bayer AG über Desmoflex vom 1.9.1967. Auch H. Gruber berichtet darüber in "Polyurethanbeschichtungen im Straßenbau" (Kunststoffe im Bau, Themenheft 9, Verlag: Straßenbau, Chemie, Technik, 1. Quartal 1968, Verlags-GmbH Heidelberg).

Mit der Herstellung füllstoffhaltiger Polyurethanschäume befaßt sich die DOS 1 816 309. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird die Schaumbildung durch das am Füllstoff adsorbierte Wasser bewirkt, welches in bekannter Weise unter CO_2 -Abspaltung mit freiem Isocyanat reagiert.

Für die technische Anwendung hochgefüllter Polyurethanschäume sind standardisierbare Herstellungsbedingungen und reproduzierbare Eigenschaften Voraussetzung. Füllstoffe enthalten immer ungleichmäßige Mengen adsorbierten Wassers, die wegen des im Vergleich zu Polyolen sehr hohen NCC-Äquivalents von Wasser große Schwankungen in der Dosierung des Polyisocyanats erfordern, um ein konstantes NCO/OH-Verhältnis zu gewährleisten, besonders bei den infolge des hohen Füllstoffanteils relativ niedrigen OH-Zahlen der Polyole. Eine exakte Kontrolle des durch die Füllstoffe eingeschleppten Wassers ist auch deswegen wichtig, weil bei technischen Produkten wie Polyolen und Polyisocyanaten der Gehalt an reaktiven Gruppen von vornherein innerhalb gewisser Grenzen schwanken kann, und außerdem bei technischer kontinuierlicher Verarbeitung und Volumen-Dosierung der Ausgangsstoffe durch Pumpen ebenfalls Streuungen des NCO/OH-Verhältnisses auftreten können. Die Gefahr ist daher groß, daß infolge Summierung dieser Schwankungen unbrauchbare Produkte entstehen.

3.

Die Entfernung des vom Füllstoff adsorbierten Wassers durch Trocknen bei erhöhten Temperaturen wäre zwar technisch möglich, ist aber zu umständlich und aufwendig. Andererseits erfordert die Einstellung einer konstanten Wassermenge zunächst eine genaue Bestimmung des Wassergehalts der Polyol/Füllstoffmischung. Dies ist mit Zeitaufwand und oft einer Unterbrechung der laufenden Fabrikation verbunden. Da der Wassergehalt mindestens auf die Menge, die vom Füllstoff maximal eingeschleppt werden kann, eingestellt werden muß, ist nur die Herstellung von Schäumen unterhalb einer bestimmten, durch diese Wassermenge gegebenen Dichte möglich, während schwerere Schäume nicht zugänglich sind.

Außer Wasser wurden bereits von A. Höchtlen und W. Droste (DBP 913 474, 1954) niedrig siedende Lösungsmittel, das Einpressen von Gas und die Verwendung von Verbindungen mit freien Carboxylgruppen, die bekanntlich unter CO_2 -Abspaltung mit Isocyanaten reagieren, als "Treibmittel" bei der Herstellung von Polyurethanschaum vorgeschlagen. Dieser Weg bringt aber ebenfalls keine Lösung des gestellten Problems, weil auch hier der ungleichmäßige Wassergehalt der Füllstoffe keine reproduzierbaren Eigenschaften des Schaumes ermöglicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die beschriebenen Schwierigkeiten bei der Herstellung füllstoffhaltiger Schäume zu beheben. Eine weitere erfindungsgemäße Forderung ist gleichzeitig eine gute Verarbeitbarkeit und rationelle Fertigung der flüssigen reaktiven Mischung, d.h. einerseits lange Topfzeit und andererseits kurze Verfestigungszeiten.

- 4 -

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit einem Füllstoffgehalt von mehr als 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Polyurethan, aus Polyäthern mit einem Molekulargewicht von 400 - 10000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen unter Verwendung von Aktivatoren und Treibmitteln, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) Polyäther,
- b) mineralische Füllstoffe,
- c) chemisch oder physikalisch wasserbindende Mittel,
- d) Aktivatoren aus der Klasse der monocyclischen oder bicyclischen Amidine und
- e) Monocarbonsäuren und/oder niedrig siedende bzw. Gase abspaltende organische Verbindungen sowie gegebenenfalls weitere Treibmittel

miteinander vermischt, mit den Polyisocyanaten und gegebenenfalls den niedermolekularen Polyolen zur Reaktion bringt und die Reaktionsmischung durch kurzes Erhitzen auf erhöhte Temperaturen verfestigt.

Zur Schaumbildung kann auch Luft oder ein anderes Gas, gegebenenfalls in Verbindung mit den oben unter e) erwähnten Substanzen, eingeschlagen oder eingepreßt werden. Das Einschlagen bzw. Einpressen von Luft kann sowohl vor als auch nach Zugabe der Polyisocyanate oder gleichzeitig damit erfolgen. Gegebenenfalls können auch die aus der Verschäumungstechnik an sich bekannten Emulgatoren und Stabilisatoren zugegeben werden.

.5.

Die erfindungsgemäß als Aktivatoren zu verwendenden cyclischen Amidine erfüllen die geforderten Verarbeitungsbedingungen - lange Topfzeit und rasche Verfestigung bei kurzfristigem Erwärmen auf erhöhte Temperaturen. Die lange Topfzeit bei Raumtemperatur ermöglicht neue Verfahrenstechniken, z.B. die Herstellung gleichmäßiger, geschäumter Folien oder Platten durch Rakeln.

Durch die Verwendung von Carbonsäuren und/oder Gase abspaltenden oder niedrig siedenden Verbindungen bzw. von Luft als Treibmittel bei gleichzeitiger Bindung des Wassers wird die Herstellung reproduzierbarer Schäume mit einer Dichte, die nur durch die Menge des zugesetzten Treibmittels bestimmt wird, ermöglicht.

Die erfindungsgemäß unter gleichzeitiger Verwendung von cyclischen Amidinen und Carbonsäuren hergestellten Schäume zeigen überraschenderweise eine Schaumstruktur, wie sie sonst nur bei Verwendung der bekannten Stabilisatoren auf Siliconbasis erhalten werden. Die Zugabe derartiger Verbindungen ist daher nicht erforderlich, was einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

Als Ausgangskomponenten werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polyäther mit einem Molekulargewicht von 400 - 10000 und 2 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind. Bevorzugt sind Polyäther mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 und 2 bis 4 Hydroxylgruppen.

Die erfindungsgemäß in Frage kommenden Polyäther werden z.B. durch Polymerisation von Tetrahydrofuran oder Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid oder

-6-

Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls in Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gewichtsprozent, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536) sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Gegebenenfalls können neben den Polyäthern in erfindungsgemäßen Verfahren auch Polyole mit einem Molekulargewicht unter 400 mitverwendet werden. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole genannt.

- 7 -

Erfindungsgemäß können araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4"-triisocyanat, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, die durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden können und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben sind, perchlorierte Arylpolyisocyanate, gemäß der deutschen Auslegungsschrift 1 157 601, Carbo-diimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, die in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 genannten Diisocyanate, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 752 261 oder der amerikanischen Patentschrift 3 394 164, die in der deutschen Patentschrift 1 230 778 genannten acylierte Harnstoffgruppen aufweisenden Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate gemäß der belgischen Patentschrift 723 640, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 956 474 und

- 8.

1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567,763 und in der deutschen Patentschrift 1 251 688 genannt werden, sowie Umsetzungsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 335.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der genannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (sogenannte "modifizierte Polyisocyanate").

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Trockenmittel sind besonders die Alkalialumosilikate, sogenannte Molekularsiebe, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Zeolith bekannt sind. Auch die Oxide von Ca und Ba können Verwendung finden. Die Trockenmittel werden in einer Menge eingesetzt, die eine Bindung der maximal durch die Füllstoffe eingeschleppten Feuchtmengemenge gewährleistet. Im allgemeinen werden 1 bis 10 Gewichtsprozent Trockenmittel, bezogen auf Polyurethan, verwendet.

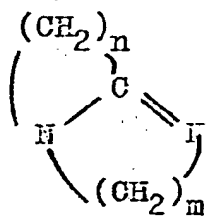
- 9 -

Die im erfindungsgemäßen Verfahren als Treibmittel dienenden Monocarbonsäuren sind vorzugsweise solche der Fettsäurereihe mit 6 bis 25 C-Atomen wie Ölsäure, Ricinolsäure, Stearinsäure oder Laurinsäure. Auch Cyclohexancarbonsäure, ω -Hydroxycaprinsäure und Polyester aus Dicarbonsäuren und Glykolen mit hoher Säurezahl kommen in Frage. Besonders bevorzugt ist Ricinolsäure. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß 0,5 bis 20 Gewichtsteile Monocarbonsäure auf 100 Teile Polyurethan eingesetzt, besonders bevorzugt 1 - 10 Gewichtsteile.

Daneben können im erfindungsgemäßen Verfahren auch ca. 0,2 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf Polyurethan, an leicht flüchtigen organische Substanzen (Siedepunkt vorzugsweise unter 100°C) eingesetzt werden, z.B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluor-trichlormethan, Chloridfluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther. Die gewünschte Treibwirkung kann auch durch Verbindungen erzielt werden, die sich bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, zersetzen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril. Weitere Beispiele für Treibmittel, die gegebenenfalls neben den genannten Verbindungen eingesetzt werden können, sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

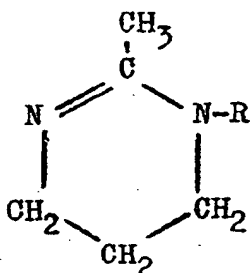
Als Füllstoffe sind erfindungsgemäß vor allem natürlich vorkommende Mineralien wie Kreide, Kaolin, Baryt, Quarz, Schiefermehl etc. in fein verteilter Form geeignet, sowie Mischungen dieser Substanzen miteinander oder mit anderen inerten Füllstoffen. Die Füllstoffe werden dabei im allgemeinen in Mengen von 50 bis 350 Gewichtsprozent, bezogen auf Polyurethanmasse, eingesetzt.

Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren etwa 0,001-10 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,1-5, besonders bevorzugt 0,3-1 Gew. Teile (bezogen auf Polyurethan) an cyclischen Amidinen eingesetzt, wie sie z.B. in der DOS 1 720 633 beschrieben werden. Geeignete bicyclische Amidine sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel



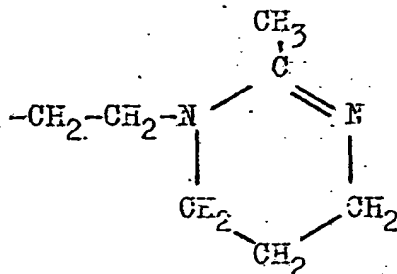
mit $m = 2$ oder 3 und $n = 3, 4$ oder 5 .

Als monocyclische Amidine seien z.B. die Verbindungen der allgemeinen Formel



. 11 .

genannt, in der R für einen gegebenenfalls verzweigten und/oder Heteroatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 15 C-Atomen steht, beispielsweise für Methyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Benzyl, Cyclohexylmethyl, Äthoxyl oder einen Rest der Formel



Daneben können im erfindungsgemäßen Verfahren auch weitere Katalysatoren mitverwendet werden. Beispiele hierfür sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind in Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Es ist möglich, aber nicht erforderlich, im erfindungsgemäßen Verfahren oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitzuverwenden. Als Emulgatoren kommen zum Beispiel die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen, wie zum Beispiel ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthylamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthyl-methandisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren sind als oberflächenaktive Zusatzstoffe geeignet.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Poly-äthersiloxane infrage. Diese Verbindungen werden im allgemeinen durch Verknüpfung eines Copolymerisats aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest hergestellt. Derartige Schaumstabilisatoren sind zum Beispiel in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirkenden Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind dem Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, zum Beispiel den Seiten 103 bis 113 zu entnehmen.

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß auf an sich bekannte Weise nach dem Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, zum Beispiel solcher gemäß der amerikanischen Patentschrift 2 764 565. Einzelheiten über geeignete Verarbeitungseinrichtungen werden im Kunststoff-Handbuch, Band VI, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, zum Beispiel auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise folgendermaßen ausgeführt:

In einem Rührkessel wird zunächst der Polyäther bzw. das Polyäthergemisch mit dem Treibmittel und dem Aktivator gemischt und anschließend das Trockenmittel und der Füllstoff eingerührt. Zur möglichst gleichmäßigen Verteilung des Füllstoffs empfiehlt sich die Verwendung eines Dissolvers, zweckmäßig ist auch eine anschließende Homogenisierung der füllstoffhaltigen Mischung zum Beispiel mit einer Anreibwalze. Die fertige Mischung kann unmittelbar weiter verarbeitet werden. Die hochviskose Masse wird kontinuierlich mit Pumpen, vorzugsweise Exzenter-Schneckenpumpen, dosiert einer Mischvorrichtung zugeführt, in die gleichzeitig mit einer anderen Dosierpumpe, zum Beispiel einer Kolben- oder Zahnradschneckenpumpe, die berechnete Menge Polyisocyanat (NCO/OH -Verhältnis etwa 0,9 bis 1,3, vorzugsweise 1,1 - 1,3) eingebracht wird. Zweckmäßig wird zur Initiierung der Schaumbildung in die Mischvorrichtung eine geringe Menge Luft eingedüst. Die aus der Mischvorrichtung ausfließende reaktive Masse wird in Formen gegossen und durch Heizen auf Temperaturen von etwa 90°C innerhalb weniger Minuten verfestigt. Zur Herstellung von Folien oder dickeren Bändern läßt man die reaktive Masse changierend auf ein geeignetes Förderband vor ein Rakel laufen und führt sie durch einen Heizkanal bei Temperaturen von etwa $100 - 120^{\circ}\text{C}$. Nach etwa 2 Minuten kann die verfestigte geschäumte Folie vom Förderband abgenommen werden. Auf diese Weise ist es möglich, gefüllte Polyurethanschaumfolien von ein oder mehreren mm Stärke mit einer beiderseits geschlossenen Außenhaut in einfacher und wirtschaftlicher Weise herzustellen.

Die gleiche Technik kann zur Beschichtung von Geweben, zum Beispiel auch der Rückseite von Teppichen, Verwendung finden, indem man sie einfach auf die noch flüssige gerakelte Schicht auflaufen läßt und mit dieser durch den Heizkanal führt. Umgekehrt kann man auch die reaktive Polyurethanmischung vor einem Rakel auf das Gewebe aufbringen.

Die Dichte der erfindungsgemäß hergestellten Schäume beträgt im allgemeinen etwa 20 bis 75 % jener des entsprechenden ungeschäumten füllstoffhaltigen Polyurethans. Außer als Teppichrückenbeschichtungen können die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Polyurethanschäume auch zur Herstellung von Dichtungen (zum Beispiel für Luftfilter von Kraftfahrzeugen oder für Tonrohre), von Folien oder Bändern, für die Textilbeschichtung, zur Schalldämmung oder als Beschichtungsmassen im Bauwesen dienen.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 1

. 15 .

Eine Mischung aus 100 Gew.Teilen eines linearen Polypropylen-glykoläthers mit einer OH-Zahl von 56, 0,8 Gew.Teilen Ölsäure, 4 Gew.Teilen einer Paste aus Natriumalumosilikat und Ricinusöl im Verhältnis 1 : 1 (im folgenden Zeolith T-Paste genannt), 0,35 Gew.Teilen 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin und 250 Gew.Teilen Kreide (Calcit) wird 30 Minuten lang unter Rühren evakuiert und dann bei Normaldruck 2 Minuten intensiv unter ständiger Erneuerung der Oberfläche gerührt. Anschließend werden 16,1 Teile eines Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanats mit einem NCO-Gehalt von 31 % im Verlauf von 30 Sekunden bei Raumtemperatur eingemischt. Das Gemisch wird auf eine kalte Platte gegossen, mit einem Rakel abgezogen und die Platte auf 110°C erhitzt. Nach etwa 15 Minuten ist es zu einem geschäumten Polyurethan mit folgenden Eigenschaften verfestigt:

Festigkeit kp/cm ²	Dehnung %	Härte Shore A	Dichte g/cm ³	Dichte des ungeschäumten Polyurethans g/cm ³
4,9	37	43	1,16	1,77

Gießt man die reaktive Mischung auf ein Transportband, das mit einem Trennmittel versehen wurde, vor ein Rakel und erhitzt sie nach dem Rakeln durch geeignete Maßnahmen, zum Beispiel IR-Strahler, Hochfrequenz-Heizung oder auch erhitzte Luft rasch auf Temperaturen von 80 - 90°C, so verfestigt sie in 1-2 Minuten zum Polyurethanschaum.

Für die Herstellung von Formteilen gießt man in Formen, die auf etwa 40 - 50°C erwärmt sind, die zur Verfestigung benötigte Zeit ist in diesem Falle im wesentlichen bedingt durch die zum Aufwärmen auf etwa 80°C erforderliche Zeit.

Beispiel 2

- 16 -

Eine Mischung aus 89 Gew.Teilen eines linearen, mit Äthylenoxid modifizierten Polypropylenglykoläthers mit einem Molekulargewicht von 4000, 8 Gew.Teilen Dipropylenglykol, 3 Gew.-Teilen Ricinolsäure, 4 Gew.Teilen Zeolith T-Paste, 0,6 Gew.-Teilen des in Beispiel 1 genannten Pyrimidins und 300 Gew.-Teilen Bariumsulfat werden wie in Beispiel 1 mit 27,1 Gew.-Teilen des dort beschriebenen Polyisocyanats umgesetzt. Der erhaltene Polyurethanschaum hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit kg/cm ²	Dehnung %	Härte Shore A	Dichte g/cm ³	Dichte des ungeschäumten Polyurethans g/cm ³
4,6	121	44	1,16	2,25

Beispiel 3

84 Gew.Teile eines mit Äthylenoxid modifizierten Polypropylenglykoläthers mit einem Molekulargewicht von 2000, 7 Gew.-Teile Dipropylenglykol, 9 Gew.Teile Ricinolsäure, 4 Gew.-Teile Zeolith T-Paste und 0,6 Gew.Teile des Pyrimidins von Beispiel 1 werden mit 150 Gew.Teilen Calcit gut vermischt und dann, wie in Beispiel 1, mit 36,5 Gew.Teilen des Polyisocyanats aus Beispiel 1 umgesetzt. Das erhaltene Polyurethan hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit kg/cm ²	Dehnung %	Härte Shore A	Dichte g/cm ³
3,4	62	21	0,48

Beispiel 4

- 17 -

93 g des Polypropylenglykoläthers aus Beispiel 3, 7 g Dipropylenglykol, 0,5 g eines üblichen Schaumstabilisators auf Siliconbasis, 0,2 g Aceton, 4 g Zeolith T-Paste, 0,35 g des Pyrimidins aus Beispiel 1, 250 g Calcit und 30,5 g des Polyisocyanats aus Beispiel 1 werden wie in Beispiel 1 verarbeitet. Das erhaltene Polyurethan hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit kg/cm ²	Dehnung %	Härte Shore A	Dichte g/cm ³
8,8	42	63	1,15

Beispiel 5

93 g des Polyäthers aus Beispiel 1, 7 g Dipropylenglykol, 3 g Stearinsäure, 4 g Zeolith T-Paste, 0,35 g des Pyrimidins aus Beispiel 1 und 250 g Calcit werden wie in Beispiel 1 mit 32,6 Gew.Teilen des dort beschriebenen Polyisocyanats umgesetzt. Der erhaltene PU-Schaum hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit kg/cm ²	Dehnung %	Härte Shore A	Dichte g/cm ³
3,1	32	29	0,72

Beispiel 6

80 g eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenglykoläthers, der nachträglich mit Äthylenoxid modifiziert wurde (OH-Zahl 36), 20 g eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenglykoläthers mit einer OH-Zahl von 375, 1 g Ricinolsäure, 4 g Zeolith T-Paste, 220 g Calcit und 0,35 g des Pyrimidins aus Beispiel 1 werden vermischt und mit 19,5 g

Toluylendiisocyanat (Gemisch aus 65 Teilen 2,4- und 35 Teilen 2,6-Isomeren) wie in Beispiel 1 umgesetzt. Der erhaltene Polyurethanschaum hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit	Dehnung	Härte	Dichte
kg/cm ²	%	Shore A	g/cm ³
4,5	33	61	1,08

Beispiel 7

In eine Mischung aus 90 g eines linearen, mit Äthylenoxid modifizierten Polypropylenglykoläthers mit einer OH-Zahl von 28, 10 g Dipropylenglykol, 4 g Zeolith T-Paste, 0,35 g des Pyrimidins aus Beispiel 1 und 150 g Calcit wird 30 Minuten lang intensiv Luft eingerührt und anschließend nach Zugabe von 29,7 g des Polyisocyanats aus Beispiel 1 die reaktive Mischung wie in Beispiel 1 weiter verarbeitet. Der erhaltene Polyurethanschaum hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit	Dehnung	Härte	Dichte
kg/cm ²	%	Shore A	g/cm ³
9,3	46	54	0,63

Beispiel 8

Eine Mischung aus 90 g des Polyäthers aus Beispiel 7, 10 g Dipropylenglykol, 4 g Zeolith T-Paste, 0,5 g des Pyrimidins aus Beispiel 1, 1 g Benzoesäure und 250 g Calcit wird mit 31,2 g des in Beispiel 1 genannten Polyisocyanats analog zu Beispiel 1 umgesetzt. Der so erhaltene Polyurethanschaumstoff hat folgende Eigenschaften:

Festigkeit	Dehnung	Härte	Dichte
kg/cm ²	%	Shore A	g/cm ³
9,6	66	63	1,01

Patentansprüche:

- 19.

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen mit einem Füllstoffgehalt von mehr als 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Polyurethan, aus Polyäthern mit einem Molekulargewicht von 400 - 10000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen unter Verwendung von Aktivatoren und Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Polyäther, gegebenenfalls in Mischung mit niedermolekularen Polyolen mit einem Molekulargewicht von 50-400,
 - b) mineralische Füllstoffe,
 - c) chemisch oder physikalisch wasserbindende Mittel,
 - d) Aktivatoren aus der Klasse der monocyclischen oder bicyclischen Amidine und
 - e) Monocarbonsäuren und/oder niedrig siedende bzw. Gase abspaltende organische Verbindungen sowie gegebenenfalls weitere Treibmittelmiteinander vermischt, mit den Polyisocyanaten zur Reaktion bringt und die Reaktionsmischung durch kurzes Erhitzen auf erhöhte Temperaturen verfestigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mineralischer Füllstoff 50 - 350 Gew.Teile, bezogen auf Polyurethan, an kristalliner Kreide und/oder Baryt verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivatoren monocyclische Amidine in einer Menge von 0,1 - 5 Gew.Teilen auf 100 Gew.Teile Polyurethan zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bindung des vom Füllstoff eingeschleppten Wassers 1 - 10 Gew.Teile, bezogen auf Polyurethan, eines Natrium-Alumosilikats verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle oder neben den Treibmitteln unter 1e) Luft oder ein anderes Gas in die Mischung von 1a - d) eingeschlagen oder eingepreßt wird.